

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 704 216

②1 N° d'enregistrement national : 93 04807

⑤1 Int Cl⁵ : C 01 D 15/02 , H 01 M 4/48 , 10/40 , C 01 G 51/04 ,
53/04 , 45/02

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②2 Date de dépôt : 23.04.93.

③0 Priorité :

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : 28.10.94 Bulletin 94/43.

⑤6 Liste des documents cités dans le rapport de
recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du
présent fascicule.*

⑥0 Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦1 Demandeur(s) : CENTRE NATIONAL DE LA
RECHERCHE SCIENTIFIQUE — FR et
EUROTUNGSTENE POWDRES (Société Anonyme) —
FR.

⑦2 Inventeur(s) : Yazami Rachid, Pastor Henri et
Bonneau Maxime.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire : Cabinet Sueur & l'Helgoualch.

⑤4 Matériaux d'électrode pour batteries rechargeables au lithium et leur procédé de synthèse.

⑤7 L'invention a pour objet des composés oxydes de li-
thium et de métaux de transition et leur préparation.

Les composés répondent à la formule $\text{Li}_x(\text{M}_y\text{M}'_{1-y})_n\text{O}_m$ dans laquelle n est 1 ou 2, et sont caractérisés en
ce que M et M' sont identiques ou différents et sont choisis
parmi les métaux de transition, en ce que $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$,
 $1,8 \leq z \leq 2,2$, et en ce que ledit composé présente une sur-
face spécifique supérieure à 1,5 m²/g.

Un composé $\text{Li}_x(\text{M}_y\text{M}'_{1-y})_n\text{O}_m$ est préparé par un procédé
dans lequel on prépare un mélange de précurseurs choisis
parmi les sels des métaux M et M', on le sèche et on le cal-
cine, caractérisé en ce que l'on prépare le mélange de pré-
curseurs en milieu liquide.

Application: matériau d'électrode pour les batteries re-
chargeables au lithium.

FR 2 704 216 - A1

PTO 2002-2198

S.T.I. C. Translations Branch

La présente invention a pour objet des composés oxydes de lithium et de métaux de transition, leur préparation et leur utilisation pour l'élaboration d'électrodes pour des batteries.

- 5 On connaît les piles et batteries au lithium. Les batteries dites "Lithium-ion" fonctionnent selon le principe dit du "Rocking-chair" suivant lequel le lithium est transféré à l'intérieur de la cellule électrochimique entre deux électrodes constituées par des composés d'insertion de
10 lithium, à bas potentiel électrique pour le pôle négatif, à haut potentiel électrique pour le pôle positif. Elles comprennent des électrodes actives constituées par des matériaux très variés. L'électrode positive doit être constituée par un matériau qui présente un potentiel redox élevé et une
15 haute capacité spécifique ou volumique, et qui permet une bonne réversibilité de la réaction d'électrode au cours de cycles de charge (oxydation) et de décharge (réduction). En outre, il est souhaitable que ledit matériau ne soit pas toxique et que son coût soit faible.
- 20 Les composés du type LiMO_2 dans lesquels M représente Co, Ni et/ou Mn présentent un bon compromis des critères ci-dessus. A titre d'exemple, on peut citer les phase LiCoO_2 [R.J. Gummow, et al, Mat. Res. Bull. 27 (1992), 327 ; H. Sekai, et al, EP-89115940.2 ; K. Mizushima, et al, Mat.
25 Res. Bull. 15 (1980), 783 et Solid State Ionics 3-4 (1981) 171 ; US-A-4302518 ; US-A-4357215 ; M.G.S.R. Thomas, et al, J. Electrochem. Soc. 132 (1985) 132 ; J.J. Auborn, et al, Proc. Symp. Lithium Batteries, (1986) p. 256]. On peut également citer LiNiO_2 qui a un plus faible pouvoir oxydant
30 comparé au composé de cobalt, ce qui permettrait une meilleure stabilité de l'électrolyte [J.R. Dahn, et al, Solid State Ionics, 44 (1990) 87].

La méthode classique de préparation des composés LiMO_2 consiste en un traitement thermique entre 700 et 900°C d'un
35 mélange de carbonates [Mizushima précité ; A. Mendiboure, et al, Mat. Res. Bull. 19 (1984) 1382], d'oxydes ou d'hydroxydes de cobalt et de lithium [A. Lecerf, et al, EP-89110158 et EP0345707] ou d'acétates de cobalt et de lithium

[J.R. Dahn, et al, Solid State Ionics, 44 (1990) 87]. Ces méthodes basées sur la réactivité en phase solide de mélanges de poudres nécessitent des traitements thermiques de longue durée même à haute température, afin d'assurer une homogénéisation chimique et une bonne cristallinité du produit final LiMO_2 . La voie "carbonate" par exemple nécessite une calcination sous air à 900°C . On a alors tenté une méthode de calcination à plus basse température, mais les performances du LiCoO_2 obtenu se sont alors révélées moins bonnes que celles du composé obtenu à 900°C [J.R. Dahn, et al, J. Electrochem. Soc. 138 (1991) 2207]. La voie "oxydes" comprend une calcination à 700°C ; les performances des produits obtenus sont analogues à celles des composés classiques [A. Lecerf, précité]. La voie "acétates" a permis d'abaisser la température de calcination à 300°C [P. Barboux, et al, J. Solid State Ionics, 94 (1991) 158].

Le traitement thermique mis en oeuvre dans les procédés de l'art antérieur favorise néanmoins la croissance cristalline des poudres dont la granulométrie est généralement de quelques microns et la surface spécifique, mesurée par la méthode BET, est de l'ordre de $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau apte à être utilisé comme matériau pour l'élaboration de l'électrode positive et/ou de l'électrode négative d'une batterie ou d'une pile au lithium présentant des performances améliorées par rapport aux matériaux de l'art antérieur et pouvant être obtenu à un coût moindre.

A cet effet, la présente invention a pour objet des composés qui sont des oxydes de lithium et de métal de transition, un procédé pour l'obtention de tels composés, ainsi que l'utilisation de ces composés pour l'élaboration d'une électrode positive ou d'une électrode négative dans une batterie ou une pile au lithium.

Un composé selon l'invention, qui répond à la formule $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ dans laquelle n est 1 ou 2, est caractérisé en ce que M et M' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les métaux de transition, en ce que $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1,8 \leq z \leq 2,2$, et en ce que ledit composé présente une -----

surface spécifique supérieure à 1,5 m²/g.

Un composé dans lequel M et/ou M' est choisi parmi Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo et Re est particulièrement préféré.

5 De préférence, la surface spécifique des composés de la présente invention, déterminée par la méthode de BET, est comprise entre 1,5 et 50 m²/g.

Dans la suite du texte, les composés de l'invention pour lesquels n = 1 seront désignés par LiMO₂ et les compo-
10 sés pour lesquels n = 2 par spinelles.

Le procédé de préparation des composés $Li_{ny}(M_{1-x}M'_x)_nO_{nz}$ de la présente invention est un procédé dans lequel on prépare un mélange de précurseurs choisis parmi les sels des métaux M et M' concernés, on le sèche et on le calcine. Il
15 est caractérisé en ce que l'on prépare le mélange de précurseurs en milieu liquide.

Parmi les sels utilisables comme précurseurs, on peut citer les carbonates, les oxydes, les hydroxydes, les acétates, les nitrates, les oxalates, les alcoolates et les al-
20 coxydes.

La préparation du mélange de précurseurs en milieu liquide comprend une étape au cours de laquelle les précurseurs sont mis en solution et/ou en suspension dans un solvant approprié. Ensuite le mélange est extrait du milieu li-
25 guide, séché et calciné. De préférence, le solvant est choisi parmi l'eau et les alcools en C₁ à C₄.

Dans un mode de mise en oeuvre du procédé de l'invention, le mélange de précurseurs est extrait du milieu liquide et séché par atomisation (spray-drying). Ce procédé
30 consiste à pulvériser la solution ou la suspension dans une atmosphère d'air ou d'azote porté à une température suffisante pour évaporer le solvant. L'on obtient ainsi des cristaux secs qui sont ensuite soumis à une calcination qui permet d'obtenir un composé selon l'invention.

35 Dans un autre mode de réalisation, le mélange de précurseurs est extrait du milieu liquide par co-atomisation/calcination. Ce procédé consiste à pulvériser la solution ou la suspension dans une atmosphère d'air ou d'azote

porté à la température de calcination. Le séchage et la calcination sont simultanés. On obtient ainsi directement un composé selon la présente invention.

En outre, dans un troisième mode de réalisation, le mélange de précurseurs est extrait du milieu liquide par cryo-
5 dessiccation. Ce procédé consiste à porter le milieu à une température inférieure à sa température de congélation, puis à mettre le milieu congelé sous vide. Le mélange de précurseurs séchés, obtenu par sublimation du solvant, est ensuite
10 calciné.

Lorsque les précurseurs introduits dans le milieu liquide réagissent entre eux de manière à former un coprécipité, le coprécipité peut être extrait du milieu liquide par
15 filtration. Le précipité obtenu peut ensuite être séché et calciné par un procédé conventionnel.

Lorsque l'introduction des précurseurs dans le milieu liquide n'aboutit pas à la formation d'un précipité, il est possible d'introduire un agent de précipitation dans ledit
20 milieu liquide. Le coprécipité ainsi obtenu est extrait par filtration, puis lavé afin d'éliminer le cation provenant de l'agent de précipitation. Ensuite le précipité lavé obtenu peut être séché et calciné par les procédés conventionnels. Il peut également être remis en suspension dans l'eau et
25 traité par les procédés de séchage et/ou de calcination mentionnés ci-dessus. C'est-à-dire la suspension peut être soumise à une atomisation (spray-drying) suivie d'une calcination, à une cryo-dessiccation suivie d'une calcination ou encore à une atomisation/calcination.

La calcination selon les méthodes conventionnelles du
30 mélange de précurseurs séché est effectuée sous atmosphère oxydante.

L'utilisation lors de la mise en oeuvre du procédé de la présente invention, de mélanges de précurseurs obtenus en milieu liquide permet d'effectuer la calcination à une tem-
35 pérature plus faible et/ou pendant une durée plus courte que dans les procédés de l'art antérieur. On choisit les paramètres de la calcination de manière à obtenir une surface spécifique comprise entre 1,5 et 50 m²/g.

Les composés de la présente invention sont utiles pour l'élaboration d'électrodes pour les batteries au lithium. L'utilisation des composés de la présente invention pour l'élaboration d'électrodes positives est particulièrement intéressante. En effet, les dits composés permettent d'augmenter la surface spécifique de l'électrode, et par conséquent la densité de puissance de la batterie comprenant ladite électrode, ce qui constitue un avantage recherché pour cette application.

En outre, il est souhaitable d'abaisser le potentiel de l'électrode positive afin d'éviter la dégradation de l'électrolyte lors de la charge. Ainsi, une électrode positive de LiCoO_2 présente un potentiel élevé, ce qui nécessite l'utilisation d'un électrolyte très stable. Une électrode constituée par le composé $\text{Li}_y\text{Co}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$, M étant Ni ou Mn par exemple, préparé selon le procédé de la présente invention, présente un potentiel moins oxydant, ce qui permet de limiter la dégradation de l'électrolyte.

La présente invention est expliquée plus en détail à l'aide des exemples de réalisation ci-dessous, donnés à titre illustratif, mais non limitatif.

Les exemples 1 à 6 concernent la préparation de composés oxydes.

EXEMPLE 1

Préparation de Li_yCoO_2

On a préparé une solution aqueuse contenant 176,2 g/l de lithine ($\text{LiOH}, \text{H}_2\text{O}$) sous agitation à 100°C . A cette solution, on a ajouté 0,8 l d'une solution aqueuse de CoCl_2 à 125,5 g/l en maintenant le pH à une valeur inférieure à 4 par addition d'acide chlorhydrique, le pH final étant 3,7. Le mélange obtenu a ensuite été chauffé à 100°C . Parallèlement, on a dissous 426,8 g de carbonate de sodium dans 1 litre d'eau et on a mélangé progressivement les deux solutions. Après agitation pendant 2 heures à 100°C , on a filtré, puis on a remis en suspension dans 2 l d'eau. L'opération de remise en suspension - filtration a été renouvelée trois fois.

Différents échantillons du précipité obtenu ont ensuite été calcinés dans un four à moufle, avec balayage d'air. Le gâteau du précipité a été traité en lit statique dans une nacelle équipée ou non d'un couvercle. La montée en température pour atteindre le palier était soit lente (environ 5 2 heures), soit rapide (environ 30 min).

Tous les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître 10 les raies caractéristiques de LiCoO_2 , en conformité avec la fiche ASTM 16-0427.

D'autres caractéristiques des produits obtenus dans différentes conditions de calcination sont données dans le tableau 1 ci-dessous.

15

TABLEAU 1

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m^2/g)	taille de grains (μm)
LC1	550	0,5	lente	non		
LC2	550	1	lente	oui		$\approx 0,3$
LC3	550	2,3	lente	non	14,61	$\approx 0,1$
LC4	650	2	rapide	non	2,99	$\approx 0,3$

EXEMPLE 2

Préparation de composés $\text{Li}_y\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$ et $\text{Li}_y\text{Co}_{0,2}\text{Ni}_{0,8}\text{O}_2$

On a reproduit le mode opératoire mis en oeuvre dans 20 l'exemple 1, en ajoutant du chlorure de nickel à la solution du chlorure de cobalt en quantité telle que l'on obtienne la stoechiométrie souhaitée.

La calcination du précipité obtenu a été effectuée de la même manière que dans l'exemple 1.

25 Tous les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes, et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_yMO_2 .

D'autres caractéristiques des produits obtenus dans différentes conditions de calcination sont données dans le tableau 2 ci-dessous.

TABLEAU 2

5

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m ² /g)	Taille de grains (μm)
LCN1	550	2	lente	oui	19,01	≈ 0,1
LCN2	650	2	rapide	oui	2,56	≈ 0,3
LCN3	550	2	lente	oui	17,53	≈ 0,2
LCN7	650	2	rapide	oui	1,66	≈ 0,5

EXEMPLE 3

Préparation de composés $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$

On a reproduit le mode opératoire mis en oeuvre dans l'exemple 1, en remplaçant le chlorure de cobalt par du chlorure de manganèse.

La calcination du précipité obtenu a été effectuée de la même manière que dans l'exemple 1, à une température de 650°C.

15 Le composé obtenu, observé au microscope électronique à balayage, présente l'aspect de plaquettes, et son diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$.

La taille des grains du composé obtenu est d'environ 0,3 μm et sa surface spécifique B.E.T. est de 7,85 m²/g.

EXEMPLE 4

Préparation de composés $\text{Li}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_2$

On a reproduit le mode opératoire mis en oeuvre dans l'exemple 3, en ajoutant du chlorure de nickel à la solution de chlorure de manganèse en quantité telle que l'on obtienne la stoechiométrie souhaitée.

La calcination du précipité obtenu est effectuée de la même manière que dans l'exemple 1.

Tous les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes, et

leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_yMO_2 et de $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$.

D'autres caractéristiques des produits obtenus dans différentes conditions de calcination sont données dans le 5 tableau 3 ci-dessous.

TABLEAU 3

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m ² /g)	Taille de grains (μm)
LMN1	650	2	rapide	oui	36	≈ 0,1
LMN2	750	2,3	rapide	oui	20	≈ 0,3

L'examen des caractéristiques des différents composés 10 obtenus après calcination montre les faibles tailles de grains (inférieure à 1 μm) et confirme la grande surface spécifique (supérieure à 1,5 m²/g) par rapport aux caractéristiques des composés de l'art antérieur.

EXEMPLE 5

15 Préparation de LiCoO_2 par co-atomisation

On a dissous de la lithine ($\text{LiOH} \cdot \text{H}_2\text{O}$) dans une solution d'acétate de cobalt, en présence d'acide acétique de manière à maintenir le pH à une valeur inférieure à 4. Les proportions relatives des sels sont telles que le rapport atomique 20 Li/Co soit égal à 1.

L'atomisation de cette solution donne des sels co-cristallisés qui se présentent sous forme de granulés sphériques d'environ 30 μm de diamètre. Des échantillons de ces sels ont été calcinés dans des conditions différentes.

25 Les composés obtenus, observés au microscope électronique à balayage, présentent l'aspect de plaquettes, et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_yMO_2 .

D'autres caractéristiques de ces composés sont données 30 dans le tableau 4 ci-dessous.

TABLEAU 4

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m ² /g)	Taille de grains (μm)
LC5	580	3,10	lente	oui	10,49	≈ 0,3
LC6	550	1,30	lente	non	2,48	

EXEMPLE 6Préparation de LiCoO₂ par co-atomisation

5 On a mis en suspension dans une solution de lithine (LiOH-H₂O) un gâteau humide d'hydroxyde de cobalt par malaxage. Les proportions relatives des hydroxydes étaient telles que le rapport atomique Li/Co soit égal à 1. La concentration en matière solide a été ajustée de manière à
 10 obtenir la fluidité nécessaire à une bonne atomisation.

L'atomisation de cette suspension a donné des granulés sphériques de 15 à 50 μm. Les granulés contiennent 5,47% de Li et 48% de Co. Des échantillons de ces granulés ont été calcinés dans différentes conditions.

15 Les composés obtenus ont une structure lamellaire confirmée par microscopie électronique à balayage, et leur diagramme de diffraction des rayons X fait apparaître les raies caractéristiques de Li_yMO₂.

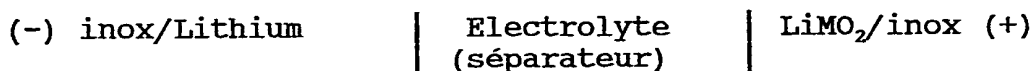
D'autres caractéristiques de ces composés sont données
 20 dans le tableau 5 ci-dessous.

TABLEAU 5

conditions de calcination					caractéristiques	
N° de l'essai	température (°C)	durée du palier (h)	montée en température	couvercle	S. BET (m ² /g)	Taille de grains (μm)
LC7	560	2,15	lente	oui	35,52	≈ 0,1
LC8	550	2	lente	non	13,72	

Les exemples 7 à 9 ci-dessous se rapportent à des tests électrochimiques.

Des cellules électrochimiques de type bouton (CR 2430) ayant un diamètre extérieur de 24 mm et une épaisseur de 3 mm ont été élaborées. Le pôle négatif est constitué par un disque en lithium métallique de 20 mm de diamètre découpé dans une feuille de 200 μm d'épaisseur (commercialisée par la société Lithco). Le séparateur est un disque découpé dans une feuille de polypropylène micro-poreux, fournie sous la marque Celgard 2400 par la société Sanyo. L'électrolyte est obtenu par dissolution d'un sel de lithium, LiBF_4 , dans un mélange comprenant du carbonate de propylène, du carbonate d'éthylène et du diméthoxyéthane. L'électrode positive est une électrode composite. Elle consiste en une pastille de 8 mm de diamètre, obtenue par pressage sous 2 tonnes/cm² d'un mélange de Li_yMO_2 , de noir d'acétylène qui améliore la conductance de l'électrode, et de poly (oxyde d'éthylène) qui sert de liant. La masse totale de la pastille séchée est de l'ordre de 30 à 50 mg, ce qui correspond à une capacité théorique de la batterie de 4 à 7 mAh. Des disques en acier inoxydable sont utilisés comme amenées de courant de telle sorte que la chaîne électrochimique corresponde au schéma suivant :



Les tests charges/décharges ont été effectués sous régime galvanostatique, le potentiel étant limité à 4,2 V lors de la charge et à 3,2 V lors de la décharge. L'intensité de courant était choisie de telle sorte que la capacité théorique totale soit atteinte en 10 h (régime C/10). Le calcul de cette capacité est basé sur l'hypothèse d'un échange de 0,5 Li par unité MO_2 au cours des cycles, ce qui correspond à une composition comprise entre LiMO_2 et $\text{Li}_{0,5}\text{MO}_2$.

Des tests de polarisation ont aussi été effectués pour vérifier le comportement de la cellule électrochimique lorsqu'elle est soumise à un courant électrique d'intensité constante pendant quelques minutes. Les tests de polarisation ont été effectués à des intensités de courant de différentes valeurs qui correspondent aux régimes de décharge en

C/n suivants (C représentant la capacité de la batterie et n la durée pour obtenir une décharge complète) : C/1000, C/500, C/100, C/50, C/10, 1C et 2C, ce qui signifie une durée de décharge allant de 1000 h à 1/2 h.

5

EXEMPLE 7

Réalisation d'une cellule électrochimique contenant LC8

Une cellule électrochimique ayant la structure décrite ci-dessus a été préparée avec le composé LC8 de l'exemple 6. Cette cellule a été soumise à un cyclage galvanostatique
10 dans les conditions indiquées ci-dessus.

La figure 1 présente l'allure générale des 6 premiers cycles, la figure 2 est une présentation agrandie du deuxième cycle. L'on constate que la charge s'est effectuée en 9,5 h et la décharge en 9 h, durées proches de la durée
15 théorique de 10 h.

Le rendement faradique du cycle est par conséquent 9/9,5 x 100, soit de l'ordre de 95%.

La quantité minimale de lithium échangé au cours de la décharge représente 90% de la valeur théorique, ce qui
20 correspond à une variation Δx de la teneur x dans Li_xCoO_2 de 0,45 (entre 1 et 0,55 au lieu de 1 et 0,5 théorique).

Les valeurs moyennes des tensions de charge et de décharge (e) sont respectivement d'environ 3,95 et 3,90 V.

Le rendement énergétique du cycle est donc de
25 95x3,9/3,95, soit 93,8%.

La densité d'énergie atteinte calculée par la relation $D_E = \Delta x \cdot F \cdot e / 3,6M$ est de 480 Wh/kg pour LiCoO_2 . ($F=96500 \text{ C}$; M = masse molaire de LiCoO_2).

La figure 3 représente les courbes de polarisation à la
30 charge et à la décharge obtenues avec le composé LC8, les tests étant effectués sur une batterie préalablement chargée. La densité de puissance P est calculée selon la formule

$$P = \frac{e \times Q}{n}$$

dans laquelle e représente le potentiel de décharge, Q re-
35 présente la capacité massique théorique de LiCoO_2 ($\approx 134 \text{ mAh/gramme}$), et n représente le régime de décharge (C/n). La densité de puissance maximale est obtenue à partir du

dernier point de la courbe de décharge, pour lequel $n=1$ et $e=3,8$ V :

$$P = \frac{3,8 \times 134}{1} = 509 \text{ W/kg}$$

EXEMPLE 8

5 Réalisation d'une cellule électrochimique contenant LC4

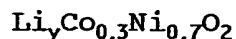
Une cellule électrochimique ayant la structure décrite ci-dessus a été préparée avec le composé LC4. Cette cellule a été soumise a un cyclage galvanostatique dans les conditions indiquées ci-dessus.

10 La figure 4 représente le quatrième cycle charge / décharge. L'on constate que la charge et la décharge se sont effectuées chacune en 9 h.

Des performances analogues à celles de la cellule de l'exemple 7 sont réalisées.

15 EXEMPLE 9

Réalisation d'une cellule électrochimique contenant



Une cellule électrochimique ayant la structure décrite ci-dessus a été préparée avec le composé $\text{Li}_y\text{Co}_{0,3}\text{Ni}_{0,7}\text{O}_2$. Cette
20 cellule a été soumise a un cyclage galvanostatique dans les conditions indiquées ci-dessus.

La figure 5 représente le deuxième cycle charge / décharge. L'on constate que la charge et la décharge se sont respectivement effectuées en 8 h et 7,4 h.

25 Le rendement faradique du cycle est par conséquent $7,4/8 \times 100$, soit de l'ordre de 92,5%.

La quantité minimale de lithium échangé au cours de la décharge représente 74% de la valeur théorique.

Les valeurs moyennes des tensions de charge et de
30 décharge (e) sont respectivement d'environ 3,81 V et 3,48 V.

Le rendement énergétique du cycle est donc de $92,5 \times 3,48/3,81$, soit 84,7%.

La densité d'énergie atteinte calculée par la relation $D_E = \Delta x.F.e/3,6M$ est de 357 Wh/kg.

35 L'on constate ainsi que la substitution de 70% de cobalt par du nickel, même si elle réduit légèrement la tension de fonctionnement de la batterie, ce qui lui assure

une meilleure durabilité, n'affecte pas d'une manière très significative le rendement faradique et le rendement énergétique, et la densité d'énergie.

EXEMPLE COMPARATIF

5 Deux piles ont été élaborées de la même manière que précédemment, en utilisant comme matériau d'électrode positive un oxyde mixte obtenu par calcination de précurseurs
mélangés sous forme de poudres à l'état sec, les poudres
étant respectivement des carbonates (produit A) et des
10 oxydes (produit B). Les régimes de charge/décharge ont été
fixés à C/10.

Les figures 6 et 7 représentent les 6 premiers cycles
obtenus respectivement avec le produit A et le produit B. La
durée totale des cycles (charge + décharge) est inférieure à
15 10 h avec de très fortes pentes à la fin de chaque opération. La capacité échangée représente environ 50% de celle
obtenue avec des électrodes positives constituées par des
composés oxydes de la présente invention.

REVENDECATIONS

1. Composé répondant à la formule $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ dans laquelle n est 1 ou 2, caractérisé en ce que M et M' sont identiques ou différents et sont choisis parmi les métaux de transition, en ce que $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1,8 \leq z \leq 2,2$, et en ce que ledit composé présente une surface spécifique supérieure à $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que la surface spécifique est comprise entre $1,5$ et $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
- 10 3. Composé selon la revendication 1, caractérisé en ce que M et M' sont choisis parmi Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo et Re.
4. Procédé de préparation d'un composé $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ selon la revendication 1, dans lequel on prépare un mélange de précurseurs choisis parmi les sels des métaux M et M', on le sèche et on le calcine, caractérisé en ce que l'on prépare le mélange de précurseurs en milieu liquide.
- 15 5. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les sels sont choisis parmi les carbonates, les oxydes, les hydroxydes, les acétates, les nitrates, les oxalates, les alcoolates et les alcoxydes.
- 20 6. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on met les précurseurs en solution et/ou en suspension dans un solvant approprié.
- 25 7. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on extrait le mélange de précurseurs du milieu liquide et on le sèche par atomisation (spray-drying), et en ce que l'on soumet les cristaux secs obtenus à une calcination.
8. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on extrait le mélange de précurseurs du milieu liquide par co-atomisation/calcination.
- 30 9. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que l'on extrait le mélange de précurseurs du milieu liquide par cryo-dessication et en ce que l'on soumet le produit sec obtenu à une calcination.
- 35 10. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que les précurseurs introduits dans le milieu liquide réagissent entre eux de manière à former un coprécipité,

l'on extrait le coprécipité obtenu du milieu liquide par filtration, puis on le sèche et on le calcine.

11. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce qu'on ajoute un agent de précipitation au mélange de précur-
5 seurs dans le milieu liquide, on extrait le coprécipité du milieu liquide par filtration, on le lave, puis on le sèche et on le calcine.

12. Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que la calcination est effectuée sous atmosphère oxydante.

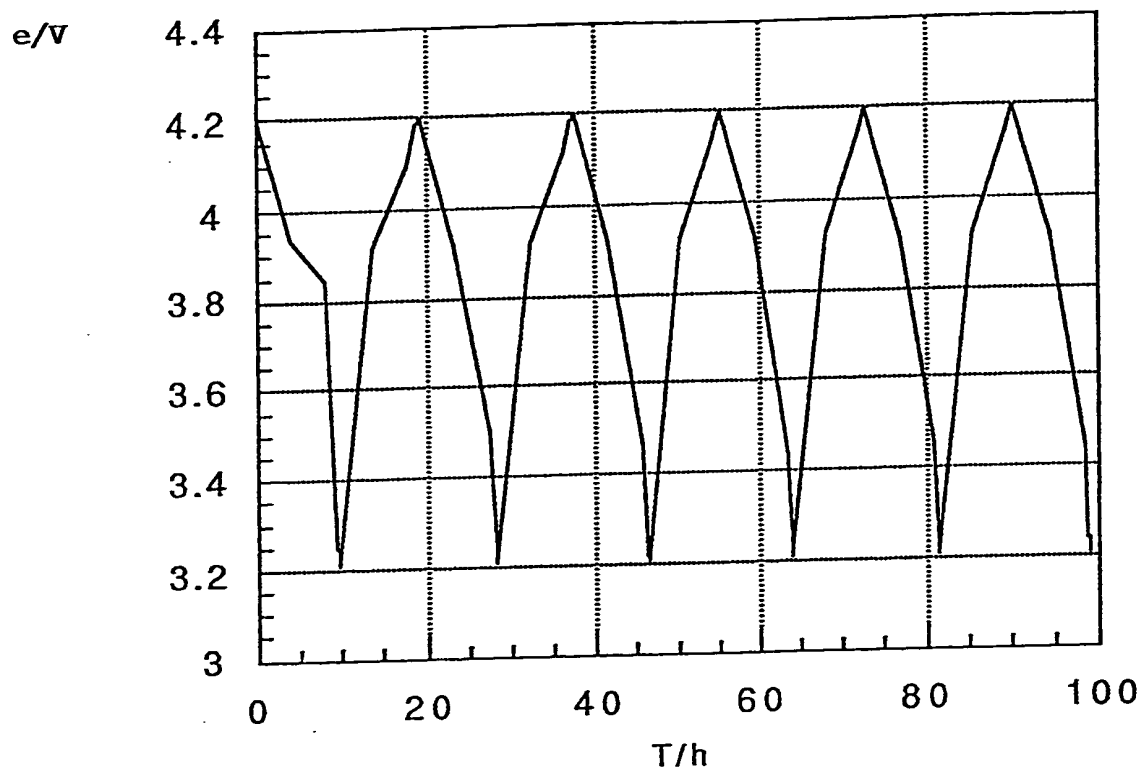
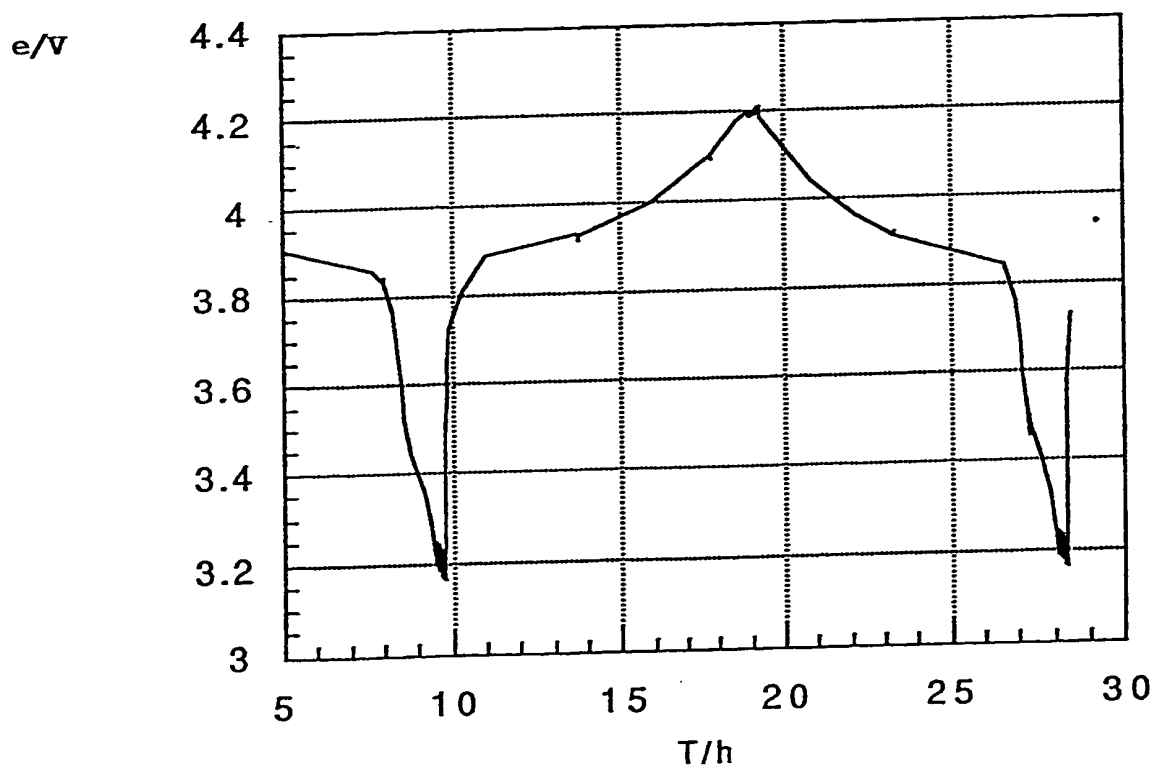
10 13. Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que le solvant est choisi parmi l'eau et les alcools en C_1 à C_4 .

14. Electrode comprenant un composé selon la revendication 1 comme matière active.

15 15. Batterie au lithium comprenant comme électrode positive, une électrode selon la revendication 14.

16. Batterie au lithium comprenant comme électrode négative, une électrode selon la revendication 14.

1/4

FIGURE 1FIGURE 2

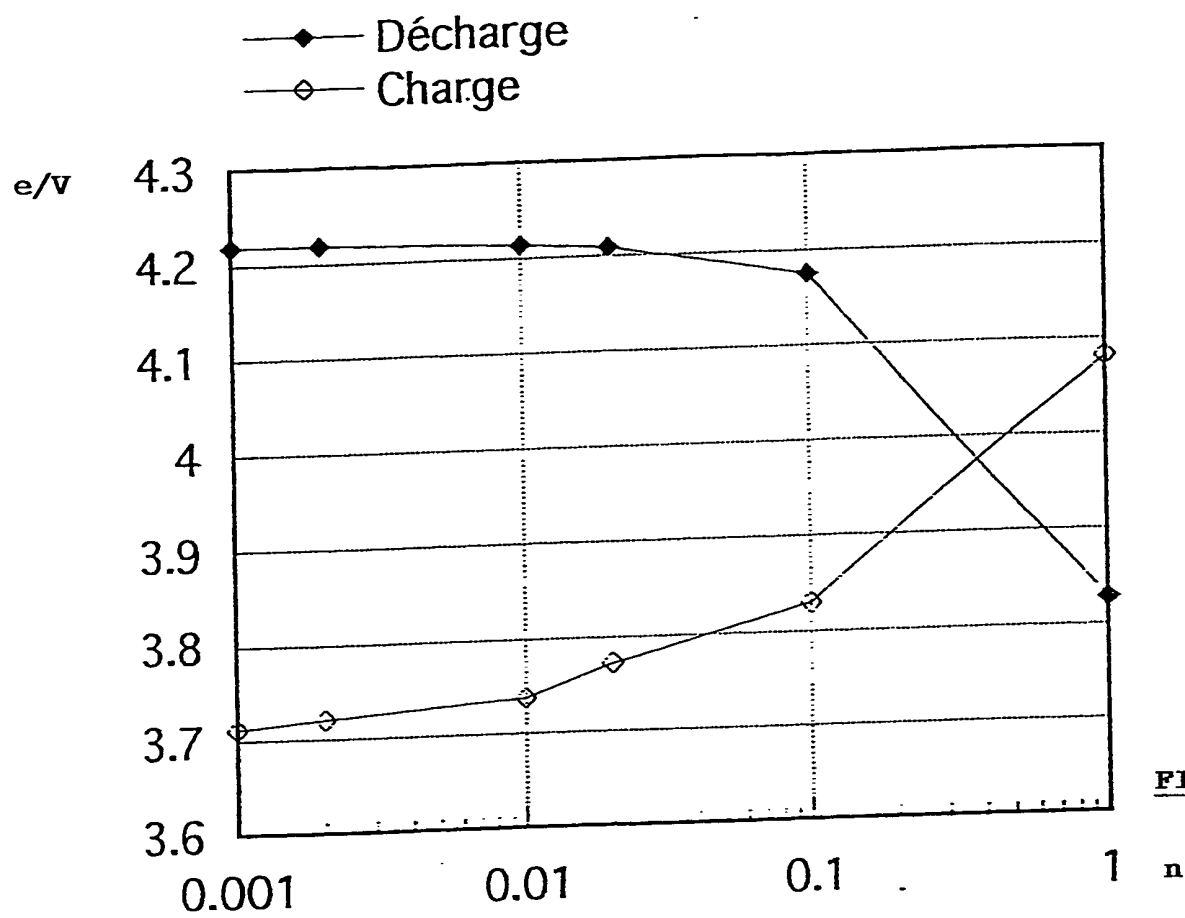


FIGURE 3

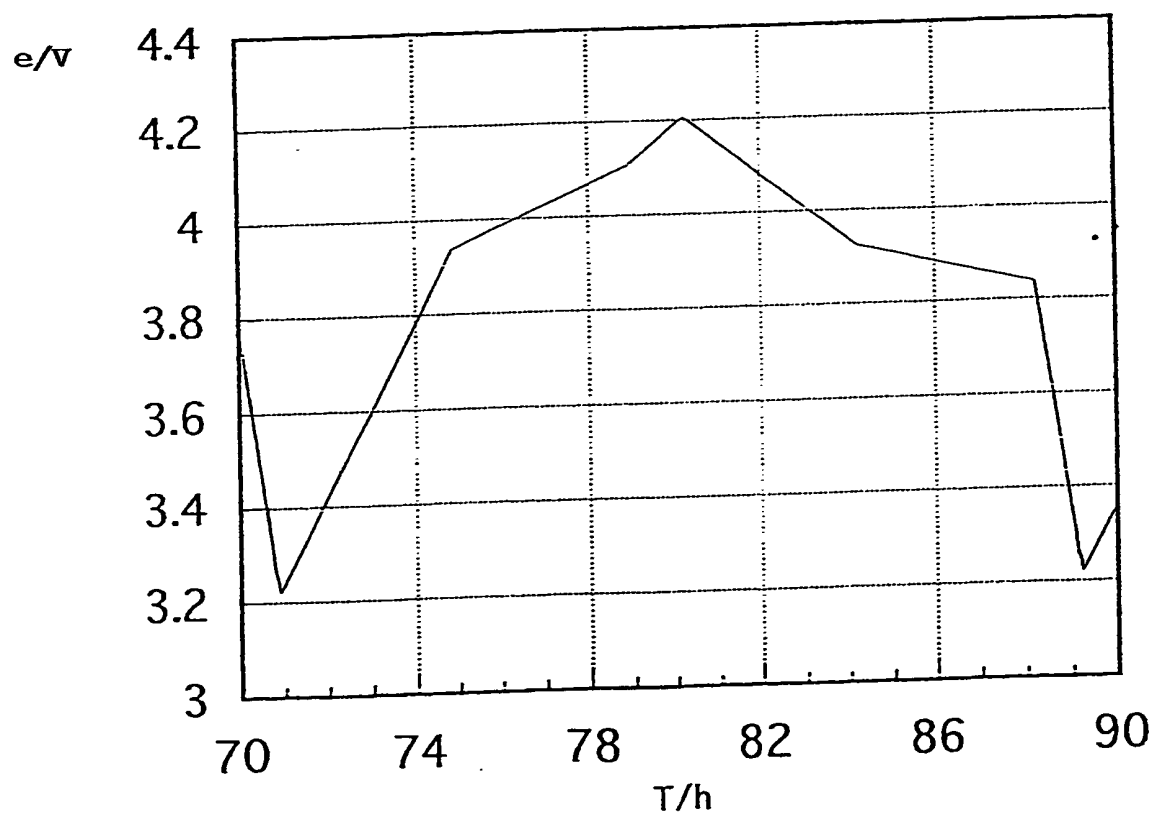
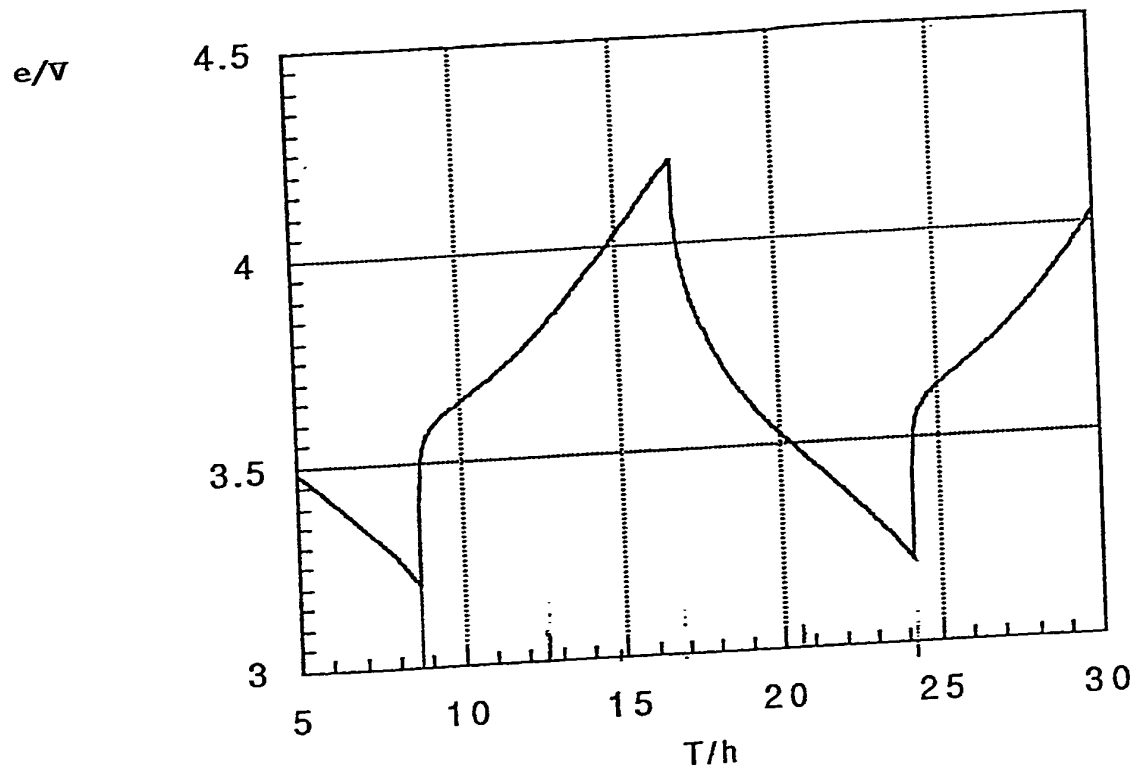
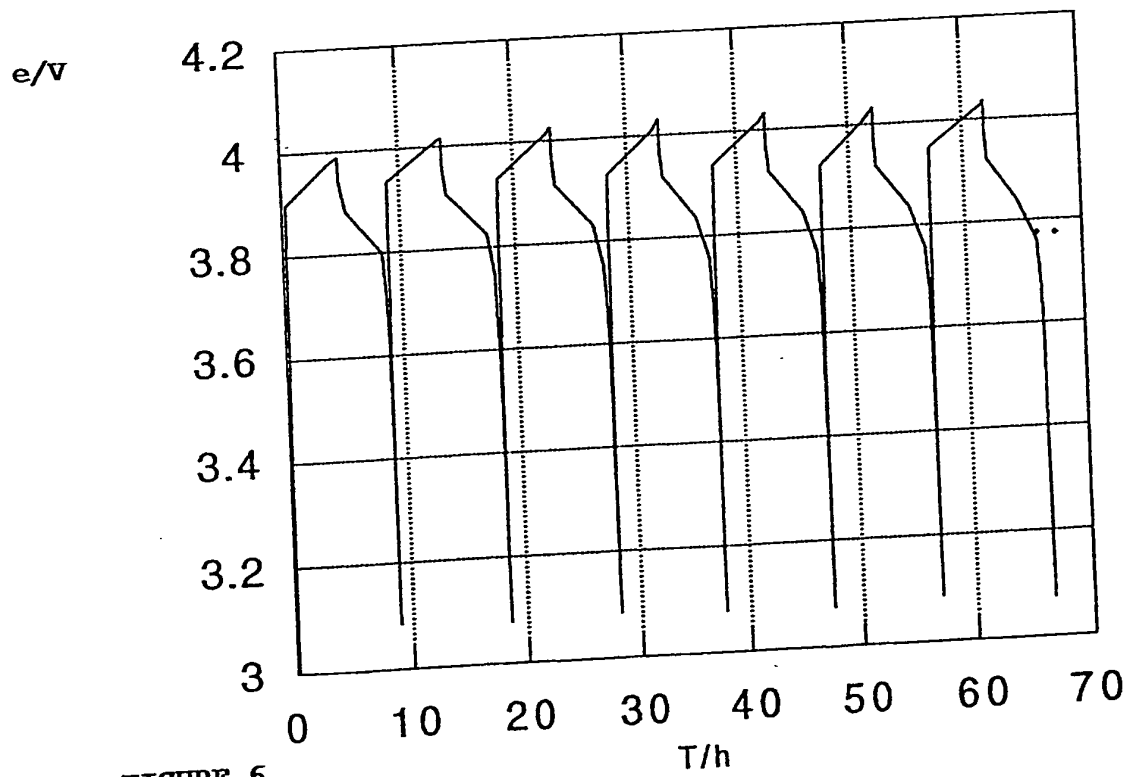
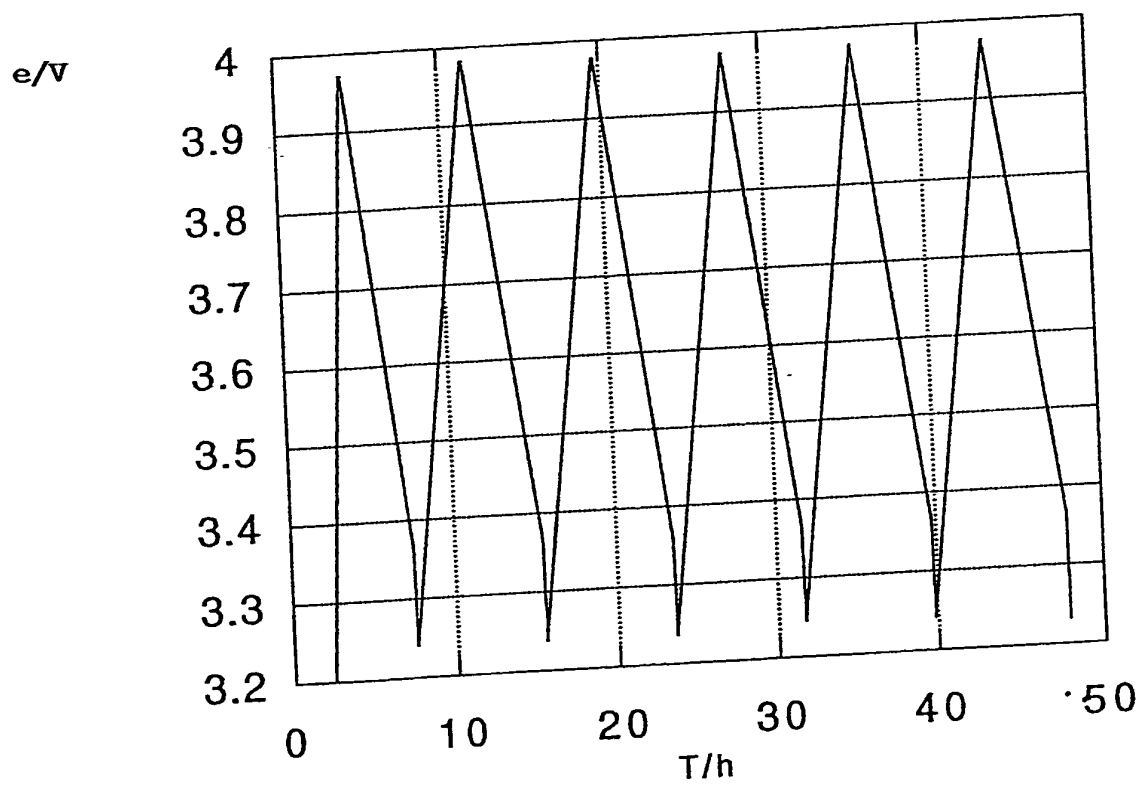


FIGURE 4

3/4

FIGURE 5FIGURE 6

FIGURE 7

INSTITUT NATIONAL

de la

PROPRIETE INDUSTRIELLE

RAPPORT DE RECHERCHE

PRELIMINAIRE

établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la rechercheN° d'enregistrement
national

FA 487773

FR 9304807

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
X	US-A-4 567 031 (BRIAN RILEY) * revendications 1-18 *	1-15
A	GB-A-2 087 858 (KOICHI MIZUSHIMA) * revendications 1-9 *	1-3, 16
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.Cl.5)
		C01G H01M

1

Date d'achèvement de la recherche

7 Janvier 1994

Examinateur

LIBBERECHT, E

CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES

X : particulièrement pertinent à lui seul
 Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un
 autre document de la même catégorie
 A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication
 ou arrière-plan technologique général
 O : divulgation non-écrite
 P : document intercalaire

T : théorie ou principe à la base de l'invention
 E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure
 à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date
 de dépôt ou qu'à une date postérieure.
 D : cité dans la demande
 L : cité pour d'autres raisons
 & : membre de la même famille, document correspondant

PTO.02-2198

French Patent No. 2 704 216 A1

ELECTRODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES AND THEIR
PROCESS OF SYNTHESIS

Rachid Yazami et al.

UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE
WASHINGTON, D.C. APRIL 2002
TRANSLATED BY THE RALPH MCELROY TRANSLATION COMPANY

FRENCH REPUBLIC
NATIONAL INSTITUTE OF INDUSTRIAL PROPERTY
PATENT NO. 2 704 216 A1

Int. Cl. ⁵ :	C 01 D 15/02 H 01 M 4/48 10/40 C 01 G 51/04 53/04 45/02
Filing No.:	93 04807
Filing Date:	April 23, 1993
Date of Public Access to the Application:	October 28, 1994 Bulletin 94/43

ELECTRODE MATERIALS FOR RECHARGEABLE LITHIUM BATTERIES AND THEIR
PROCESS OF SYNTHESIS

[Matériaux d'électrode pour batteries rechargeables au lithium et leur procédé de synthèse]

Inventors:	Rachid Yazami et al.
Applicant:	Centre Nationale de la Recherche Scientifique and Eurotungstene Poudres (joint-stock company)

The present invention relates to lithium and transition metal oxide compounds, to their preparation and to their use for the production of electrodes for batteries. /1 *

Lithium cells and batteries are known. So-called "lithium ion" batteries function according to the so-called "rocking chair" principle according to which the lithium is transferred inside of the electrochemical cell between two electrodes consisting of lithium insertion compounds, with low electrical potential for the negative pole, with high electrical potential for the positive pole. They contain active electrodes consisting of quite varied materials. The positive electrode must consist of a material which has a high redox potential and a high specific or volumetric capacity capacitance, and which makes possible suitable reversibility of the

* [Numbers in the right margin indicate pagination in the original foreign language text.]

electrode reaction in the course of charging (oxidation) and discharging (reduction) cycles. Furthermore, it is desirable for said material not to be toxic and for its cost to be low.

The compounds of the LiMO_2 type, in which M represents Co, Ni and/or Mn, offer a good compromise of the criteria above. For example, it is possible to mention the phase LiCoO_2 [R.J. Gummow et al., *Mat. Res. Bull.* 27 (1992), 327; H. Sekai et al., EP-89115940.2; K. Mizushima et al., *Mat. Res. Bull.* 15 (1980), 783 and *Solid State Ionics* 3-4 (1981) 171; US-A-4302518; US-A-4357215; M.G.S.R. Thomas et al., *J. Electrochem. Soc.* 132 (1985) 132; J.J. Auborn et al., *Proc. Symp. Lithium Batteries*, (1986) p. 256]. It is also possible to mention LiNiO_2 which has a lower oxidizing power compared to the cobalt compound, which would make possible a greater stability of the electrolyte [J.R. Dahn et al., *Solid State Ionics*, 44 (1990) 87].

The conventional method for preparation of the LiMO_2 compounds consists of a thermal treatment between 700 and 900°C of a mixture of carbonates (Mizushima previously cited; A. Mendiboure et al., *Mat. Res. Bull.* 19 (1984) 1382], of oxides or hydroxides of cobalt and lithium [A. Lecerf et al., EP-89110158 and EP0345707] or of acetates of cobalt and lithium [J.R. Dahn et al., *Solid State Ionics*, 44 (1990) 87]. The methods, based on the reactivity in solid phase of mixtures of powders, require thermal treatments of long duration even at high temperatures in order to ensure chemical homogenization and good crystallinity of the final LiMO_2 product. The "carbonate" method, for example, requires calcining in air at 900°C. A lower temperature calcining method was then tried, but the performances of the LiCoO_2 obtained then proved to be less suitable than those of the compound obtained at 900°C [J.R. Dahn et al., *J. Electrochem. Soc.* 138 (1991) 2207]. The "oxides" method includes calcining at 700°C; the performances of the products which are obtained are similar to those of the conventional compounds [A. Lecerf, previously cited]. The "acetates" method allowed one to lower the calcining temperature to 300°C [P. Barboux et al., *J. Solid State Ionics*, 94 (1991) 158].

The thermal treatment used in the processes of prior art nevertheless promotes the crystalline growth of the powders whose grain size is generally a few microns and whose specific surface area, measured by the BET method, is on the order of $1 \text{ m}^2/\text{g}$.

The aim of the present invention is to provide a material which can be used as the material for the production of the positive electrode and/or of the negative electrode of a lithium battery or cell, which has improved performances with respect to the materials of the prior art and which can be obtained at a lower cost.

To this effect, the present invention relates to compounds which are lithium and transition metal oxides, to a process for obtaining such compounds, as well as to the use of these compounds for the production of a positive electrode or a negative electrode in a lithium battery or cell.

A compound according to the invention, which corresponds to the formula $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ in which n is 1 or 2, is characterized by the fact that M and M' are identical or different and are chosen from the transition metals, by the fact that $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1.8 \leq z \leq 2.2$, and by the fact that said compound has a specific surface area greater than $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$.

/3

A compound in which M and/or M' is chosen from Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo and Re is particularly preferred.

Preferably, the specific surface area of the compounds of the present invention, determined by the BET method, is between 1.5 and $50 \text{ m}^2/\text{g}$.

In the rest of the text, the compounds of the invention for which $n = 1$ will be designated as LiMO_2 , and the compounds for which $n = 2$ will be designated as spinels.

The process for preparation of the $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ compounds of the present invention is a process in which a mixture of precursors, chosen from the salts of the metals M and M' in consideration, is prepared, dried and calcined. It is characterized by the fact that the mixture of precursors is prepared in a liquid medium.

Among the salts which can be used as precursors, it is possible to mention the carbonates, the oxides, the hydroxides, the acetates, the nitrates, the oxalates, the alcoholates and the alkoxides.

The preparation of the mixture of precursors in a liquid medium includes a step in the course of which the precursors are put in solution and/or in suspension in an appropriate solvent. Then, the mixture is extracted from the liquid medium, dried and calcined. Preferably, the solvent is chosen from water and the C_1 to C_4 alcohols.

In one embodiment of the process of the invention, the mixture of precursors is extracted from the liquid medium and dried by atomization (spray drying). This process consists of spraying the solution or suspension in an atmosphere of air or nitrogen brought to a sufficient temperature to evaporate the solvent. Dry crystals are thus obtained, which then undergo calcining allowing one to obtain a compound according to the invention.

In another embodiment, the mixture of precursors is extracted from the liquid medium by co-atomization/calcining. This process consists of spraying the solution or suspension in an atmosphere of air or nitrogen brought to the temperature of calcining. The drying and calcining are simultaneous. A compound according to the present invention is thus obtained directly.

/4

Furthermore, in a third embodiment, the mixture of precursors is extracted from the liquid medium by cryo-desiccation. This process consists of bringing the medium to a temperature lower than its freezing temperature, and then putting the frozen medium under vacuum. The mixture of dried precursors, obtained by sublimation of the solvent, is then calcined.

When the precursors introduced into the liquid medium react together in such a way as to form a co-precipitate, the co-precipitate can be extracted from the liquid medium by filtration. The precipitate obtained can then be dried and calcined by a conventional process.

When the introduction of the precursors into the liquid medium does not result in the formation of a precipitate, it is possible to introduce a precipitation agent into said liquid medium. The co-precipitate thus obtained is extracted by filtration, and then washed in order to eliminate the cation coming from the precipitation agent. Then the washed precipitate which is obtained can be dried and calcined by conventional processes. It can also be put back in suspension in water and treated by the drying and/or calcining processes mentioned above. That is to say that the suspension can be subjected to atomization (spray drying) followed by calcining, to cryo-desiccation followed by calcining or else to atomization/calcining.

Calcining of the dried mixture of precursors according to conventional methods is done in an oxidizing atmosphere.

In the implementation of the process of the present invention, the use of mixtures of precursors obtained in liquid medium allows one to perform the calcining at a lower temperature and/or for a shorter time than in the processes of prior art. The calcining parameters are chosen so as to obtain a specific surface area between 1.5 and 50 m²/g.

The compounds of the present invention can be used for the production of electrodes for lithium batteries. The use of the compounds of the present invention for the production of positive electrodes is of particular interest. In effect, said compounds make it possible to increase the specific surface area of the electrode and consequently the power density of the battery containing said electrode, which constitutes an advantage which is sought after for this application. /5

Furthermore, it is desirable to lower the potential of the positive electrode in order to avoid degradation of the electrolyte during charging. Thus, an LiCoO₂ positive electrode has a high potential, which necessitates the use of a very stable electrolyte. An electrode consisting of the compound Li_yCo_{1-x}M_xO₂, M being Ni or Mn, for example, prepared according to the process of the present invention, has less oxidizing potential, which makes it possible to limit the degradation of the electrolyte.

The present invention is explained in more detail with the help of the execution examples below given on an illustrative but non-limiting basis.

Examples 1 to 6 relate to the preparation of oxide compounds.

Example 1

Preparation of Li_xCoO_2

An aqueous solution containing 176.2 g/L of lithium hydroxide (LiOH , H_2O) was prepared with stirring at 100°C . 0.8 L of an aqueous solution of CoCl_2 containing 125.5 g/L was added to this solution, with the pH maintained at a value less than 4 by addition of hydrochloric acid, the final pH being 3.7. The mixture obtained was then heated to 100°C . In parallel, 426.8 g of sodium carbonate were dissolved in 1 L of water, and the two solutions were gradually mixed. After stirring for 2 h at 100°C , this was filtered and then put back in suspension in 2 L of water. The operation of putting back in suspension – filtration was repeated three times.

Different samples of the precipitate obtained were then calcined in a muffle furnace swept with air. The cake of precipitate was treated in stationary bed in a vessel equipped or not with a cover. The rise in temperature to reach the plateau was either slow (approximately 2 h) or fast (approximately 30 min).

All the compounds obtained, observed using the scanning electron microscope, have the appearance of flakes, and their X ray diffraction diagram shows the characteristic lines of LiCoO_2 , in conformity with the ASTM 16-0427 card.

Other characteristics of the products obtained under different calcining conditions are given in Table 1 below.

Table 1

① conditions de calcination					② caractéristiques	
N° de l'essai ③	température ④ ($^\circ\text{C}$)	durée du palier (h) ⑤	montée en température ⑥	couvercle ⑦	S. BET (m^2/g) ⑧	taille de grains (μm) ⑨
LC1	550	0,5	lente	non ⑫		
LC2	550	1	lente ⑩	oui ⑬		$\approx 0,3$
LC3	550	2,3	lente	non ⑫	14,61	$\approx 0,1$
LC4	650	2	rapide ⑪	non	2,99	$\approx 0,3$

- Key:
- 1 Calcining conditions
 - 2 Characteristics
 - 3 No. of the test
 - 4 Temperature ($^\circ\text{C}$)
 - 5 Duration of the plateau (h)
 - 6 Temperature rise

- 7 Cover
- 8 BET surface area (m^2/g)
- 9 Grain size (μm)
- 10 Slow
- 11 Fast
- 12 No
- 13 Yes

Example 2

Preparation of compounds $\text{Li}_y\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$ and $\text{Li}_y\text{Co}_{0.2}\text{Ni}_{0.8}\text{O}_2$

The mode of operation used in Example 1 was repeated, with addition of nickel chloride to the solution of cobalt chloride in a quantity such that the desired stoichiometry is obtained.

The calcining of the precipitate obtained was carried out in the same manner as in Example 1.

All the compounds obtained, observed using the scanning electron microscope, have the appearance of flakes, and their X ray diffraction diagram shows the characteristic lines of Li_yMO_2 .

Other characteristics of the products obtained under different calcining conditions are given in Table 2 below.

/7

Table 2

① conditions de calcination					② caractéristiques	
N° de l'essai ③	température ④ (°C)	durée du palier (h) ⑤	montée en température ⑥	couvercle ⑦	S. BET (m^2/g) ⑧	Taille de grains (μm) ⑨
LCN1	550	2	lente ⑩	oui ⑫	19,01	$\approx 0,1$
LCN2	650	2	rapide ⑪	oui	2,56	$\approx 0,3$
LCN3	550	2	lente ⑩	oui	17,53	$\approx 0,2$
LCN7	650	2	rapide ⑪	oui	1,66	$\approx 0,5$

- Key:
- 1 Calcining conditions
 - 2 Characteristics
 - 3 No. of the test
 - 4 Temperature (°C)
 - 5 Duration of the plateau (h)
 - 6 Temperature rise
 - 7 Cover

8	BET surface area (m^2/g)
9	Grain size (μm)
10	Slow
11	Fast
12	Yes

Example 3

Preparation of compounds $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$

The mode of operation used in Example 1 was repeated, with replacement of the cobalt chloride by manganese chloride.

The calcining of the precipitate obtained was carried out in the same manner as in Example 1, at a temperature of 650°C .

The compound obtained, observed using the scanning electron microscope, has the appearance of flakes, and its X ray diffraction diagram shows the characteristic lines of $\text{Li}_y\text{Mn}_2\text{O}_4$.

The grain size of the compound obtained is approximately $0.3 \mu\text{m}$, and its B.E.T. specific surface area is $7.85 \text{ m}^2/\text{g}$.

Example 4

Preparation of compounds $\text{Li}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_2$

The mode of operation used in Example 3 was repeated, with addition of nickel chloride to the solution of manganese chloride in a quantity such that the desired stoichiometry is obtained.

The calcining of the precipitate obtained was carried out in the same manner as in Example 1.

All the compounds obtained, observed using the scanning electron microscope, have the appearance of flakes, and their X ray diffraction diagram shows the characteristic lines of Li_yMO_2 and of $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$.

Other characteristics of the products obtained under different calcining conditions of are given in Table 3 below.

Table 3

① conditions de calcination					② caractéristiques	
N° de l'essai ③	température ④ (°C)	durée du palier (h) ⑤	montée en température ⑥	couvercle ⑦	S. BET (m ² /g) ⑧	Taille de grains (μm) ⑨
LMN1	650	2	rapide ⑩	oui ⑪	36	≈ 0,1
LMN2	750	2,3	rapide	oui	20	≈ 0,3

Key:

1	Calcining conditions
2	Characteristics
3	No. of the test
4	Temperature (°C)
5	Duration of the plateau (h)
7	Cover
8	BET surface area (m ² /g)
9	Grain size (μm)
10	Fast
11	Yes

Examination of the characteristics of the different compounds obtained after calcining shows the small grain sizes (less than 1 μm) and confirms the high specific surface area (greater than 1.5 m²/g) with respect to the characteristics of the compounds of prior art.

Example 5

Preparation of LiCoO₂ by co-atomization

Lithium hydroxide (LiOH-H₂O) was dissolved in a solution of cobalt acetate, in the presence of acetic acid in such a way as to maintain the pH at a value less than 4. The relative proportions of the salts are such that the Li/Co atomic ratio is equal to 1.

The atomization of this solution gives co-crystallized salts which are present in the form of spherical granules approximately 30 μm in diameter. Samples of these salts were calcined under different conditions.

The compounds obtained, observed using the scanning electron microscope, have the appearance of flakes, and their X ray diffraction diagram shows the characteristic lines of Li_yMO₂.

Other characteristics of these compounds are given in Table 4 below.

Table 4

① conditions de calcination					② caractéristiques	
③ N° de l'essai	④ température (°C)	⑤ durée du palier (h)	⑥ montée en température	⑦ couvercle	⑧ S. BET (m ² /g)	⑨ Taille de grains (μm)
LC5	580	3,10	lente ⑫	oui ⑪	10,49	≈ 0,3
LC6	550	1,30	lente	non ⑫	2,48	

- Key:
- 1 Calcining conditions
 - 2 Characteristics
 - 3 No. of the test
 - 4 Temperature (°C)
 - 5 Duration of the plateau (h)
 - 6 Temperature rise
 - 7 Cover
 - 8 BET surface area (m²/g)
 - 9 Grain size (μm)
 - 10 Slow
 - 11 Yes
 - 12 No

Example 6

Preparation of LiCoO₂ by co-atomization

A moist cake of cobalt hydroxide is put in suspension in a solution of lithium hydroxide (LiOH-H₂O) by kneading. The relative proportions of the hydroxides were such that the Li/Co atomic ratio is equal to 1. The concentration in terms of solid material was adjusted in such a way as to obtain the necessary fluidity for suitable atomization.

The atomization of this suspension gave rise to spherical 15 to 50 μm granules. The granules contain 5.47% Li and 48% Co. Samples of these granules are calcined under different conditions.

The compounds obtained have a lamellar structure which is confirmed by scanning electron microscopy, and their X ray diffraction diagram shows the characteristic lines of Li_yMO₂.

Other characteristics of these compounds are given in Table 5 below.

Table 5

① conditions de calcination					② caractéristiques	
N° de l'essai ③	température ④ (°C)	durée du palier (h) ⑤	montée en température ⑥	couvercle ⑦	S. BET (m ² /g) ⑧	Taille de grains (μm) ⑨
LC7	560	2,15	lente ⑫	oui ⑪	35,52	≈ 0,1
LC8	550	2	lente ⑫	non ⑫	13,72	

- Key:
- 1 Calcining conditions
 - 2 Characteristics
 - 3 No. of the test
 - 4 Temperature (°C)
 - 5 Duration of the plateau (h)
 - 6 Temperature rise
 - 7 Cover
 - 8 BET surface area (m²/g)
 - 9 Grain size (μm)
 - 10 Slow
 - 11 Yes
 - 12 No

Examples 7 to 9 below relate to electrochemical tests.

Electrochemical cells of button type (CR 2430) with an exterior diameter of 24 mm and a thickness of 3 mm are produced. The negative pole consists of a disk made of metallic lithium 20 mm in diameter cut from a 200 μm thick sheet (marketed by the company Lithco). The separator is a disk cut from a sheet of micro-porous polypropylene, provided under the brand Celgard 2400 by the company Sanyo. The electrolyte is obtained by dissolution of a lithium salt, LiBF₄, in a mixture containing propylene carbonate, ethylene carbonate and dimethoxyethane. The positive electrode is a composite electrode. It consists of a pellet 8 mm in diameter, obtained by pressing a mixture of Li_yMO₂, acetylene black which improves the conductance of the electrode, and poly(ethylene oxide) which serves as a binder under 2 metric tons/cm². The total weight of the dried pellet is on the order of 20 to 50 mg, which corresponds to a theoretical capacity of the battery of 4 to 7 mAh. Disks made of stainless steel are used as current intakes so that the electrochemical sequence corresponds to the following diagram:

/10

(-) stainless steel/lithium Electrolyte (separator) $\text{LiMO}_2/\text{stainless steel (+)}$

The charging/discharging tests were done using galvanostatic ratings, the potential being limited to 4.2 V during charging and to 3.2 V during discharging. The intensity of the current was chosen so that the total theoretical capacity is reached in 10 h (C/10 rating). The calculation of this capacity is based on the hypothesis of an exchange of 0.5 Li per MO_2 unit during the cycles, which corresponds to a composition between LiMO_2 and $\text{Li}_{0.5}\text{MO}_2$.

Polarization tests were also done in order to verify the behavior of the electrochemical cell when it is subjected to an electric current of constant intensity for a few minutes. The polarization tests were done at current intensities of different values which correspond to the following discharging ratings in C/n (C representing the capacity of the battery and n the duration in order to obtain complete discharging): C/1000, C/500, C/100, C/50, C/10, 1C and 2C, which means a discharging duration ranging from 1000 h to $\frac{1}{2}$ h.

/11

Example 7

Production of an electrochemical cell containing LC8

An electrochemical cell with the structure described above was prepared with the compound LC8 of Example 6. This cell was subjected to galvanostatic cycling under the conditions indicated above.

Figure 1 represents the general trend of the first 6 cycles, Figure 2 is an enlarged presentation of the second cycle. It is observed that the charging occurred in 9.5 h and the discharging in 9 h, durations which are close to the theoretical duration of 10 h.

The farad efficiency of the cycle is consequently $9/9.5 \times 100$ or on the order of 95%.

The minimum quantity of lithium exchanged in the course of the discharging represents 90% of the theoretical value, which corresponds to a variation Δx of the content x in Li_xCoO_2 of 0.45 (between 1 and 0.55 instead of the theoretical 1 and 0.5).

The average values of the charging and discharging voltages (e) are respectively approximately 3.95 and 3.90 V.

The energy efficiency of the cycle is therefore $95 \times 3.9/3.95$ or 93.8%.

The energy density reached, calculated by the equation $D_E = \Delta x \cdot F \cdot e / 3.6M$ is 480 Wh/kg for LiCoO_2 . ($F = 96500 \text{ C}$; $M = \text{molar mass of } \text{LiCoO}_2$).

Figure 3 represents the polarization curves in charging and in discharging obtained with the compound LC8, the tests being performed on a battery charged beforehand. The power density P is calculated according to the formula

$$P = \frac{e \times Q}{n}$$

in which e represents the discharging potential, Q represents the theoretical capacity in terms of weight of LiCoO_2 ($\sim 134 \text{ mAh/gram}$), and n represents the discharging rating (C/n). The maximum power density is obtained starting from the last point of the discharging curve, for which $n = 1$ and $e = 3.8 \text{ V}$:

/12

$$P = \frac{3,8 \times 134}{1} = 509 \text{ W/kg}$$

Example 8

Production of an electrochemical cell containing LC4

An electrochemical cell with the structure described above was prepared with the compound LC4. This cell was subjected to galvanostatic cycling under the conditions indicated above.

Figure 4 represents the fourth charging/discharging cycle. It is observed that the charging and the discharging both occur in 9 h.

Performances similar to those of the cell of Example 7 are realized.

Example 9

Production of an electrochemical cell containing $\text{Li}_y\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$

An electrochemical cell with the structure described above was prepared with the compound $\text{Li}_y\text{Co}_{0.3}\text{Ni}_{0.7}\text{O}_2$. This cell was subjected to galvanostatic cycling under the conditions indicated above.

Figure 5 represents the second charging/discharging cycle. It is observed that the charging and the discharging respectively occur in 8 h and 7.4 h.

The farad efficiency of the cycle is consequently $7.4/8 \times 100$ or on the order of 92.5%.

The minimum quantity of lithium exchanged in the course of the discharging represents 74% of the theoretical value.

The average values of the charging and discharging voltages (e) are respectively approximately 3.81 V and 3.48 V.

The energy efficiency of the cycle is therefore $92.5 \times 3.48/3.81$ or 84.7%.

The energy density reached, calculated by the equation $D_E = \Delta x.F.e/3.6M$, is 357 Wh/kg.

It is thus observed that the substitution of 70% of the cobalt by nickel, even if it slightly reduces the operating voltage of the battery, giving it a better longevity, does not very significantly affect the farad efficiency and the energy efficiency, the energy density.

/13

Comparative example

Two cells were produced in the same manner as in the preceding, using as positive electrode material a mixed oxide obtained by calcining of precursors mixed in the form of powders in the dry state, the powders being respectively carbonates (product A) and oxides (product B). The charging/discharging ratings were set at C/10.

Figures 6 and 7 represent the first 6 cycles obtained respectively with product A and product B. The total duration of the cycles (charging + discharging) is less than 10 h with very steep slopes at the end of each operation. The exchanged capacity represents approximately 50% of that obtained with positive electrodes consisting of oxide compounds of the present invention.

Claims

/14

1. A compound which corresponds to the formula $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ in which n is 1 or 2, is characterized by the fact that M and M' are identical or different and are chosen from the transition metals, by the fact that $0 < x \leq 1$, $0 < y \leq 1$, $1.8 \leq z \leq 2.2$, and by the fact that said compound has a specific surface area greater than $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$.
2. A compound according to Claim 1, characterized by the fact that the specific surface area is between 1.5 and $50 \text{ m}^2/\text{g}$.
3. A compound according to Claim 1, characterized by the fact that M and M' are chosen from Ti, V, Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Zr, Nb, Ta, W, Mo and Re.
4. A process for preparation of a compound $\text{Li}_{ny}(\text{M}_{1-x}\text{M}'_x)_n\text{O}_{nz}$ according to Claim 1, in which a mixture of precursors, chosen from the salts of the metals M and M' , is prepared, dried and calcined, characterized by the fact that the mixture of precursors is prepared in a liquid medium.
5. A process according to Claim 4, characterized by the fact that the salts are chosen from the carbonates, the oxides, the hydroxides, the acetates, the nitrates, the oxalates, the alcoholates and the alkoxides.
6. A process according to Claim 4, characterized by the fact that the precursors are put in solution and/or in suspension in an appropriate solvent.
7. A process according to Claim 4, characterized by the fact that the mixture of precursors is extracted from the liquid medium, and it is dried by atomization (spray drying), and by the fact that the dry crystals which are obtained are subjected to calcining.
8. A process according to Claim 4, characterized by the fact that the mixture of precursors is extracted from the liquid medium by co-atomization/calcining.

9. A process according to Claim 4, characterized by the fact that the mixture of precursors is extracted from the liquid medium by cryo-desiccation, and by the fact that the dry product which is obtained is subjected to calcining.

10. A process according to Claim 4, characterized by the fact that the precursors introduced into the liquid medium react together in such a way as to form a co-precipitate, the co-precipitate which is obtained is extracted from the liquid medium by filtration, and it is then dried and calcined.

11. A process according to Claim 4, characterized by the fact that a precipitation agent is added to the mixture of precursors in the liquid medium, the co-precipitate is extracted from the liquid medium by filtration, it is washed, then dried and calcined.

12. A process according to Claim 4, characterized by the fact that the calcining is done in an oxidizing atmosphere.

13. A process according to Claim 6, characterized by the fact that the solvent is chosen from water and the C₁ to C₄ alcohols.

14. An electrode containing a compound according to Claim 1 as the active material.

15. A lithium battery containing as a positive electrode, an electrode according to Claim 14.

16. A lithium battery containing as a negative electrode, an electrode according to Claim 14.

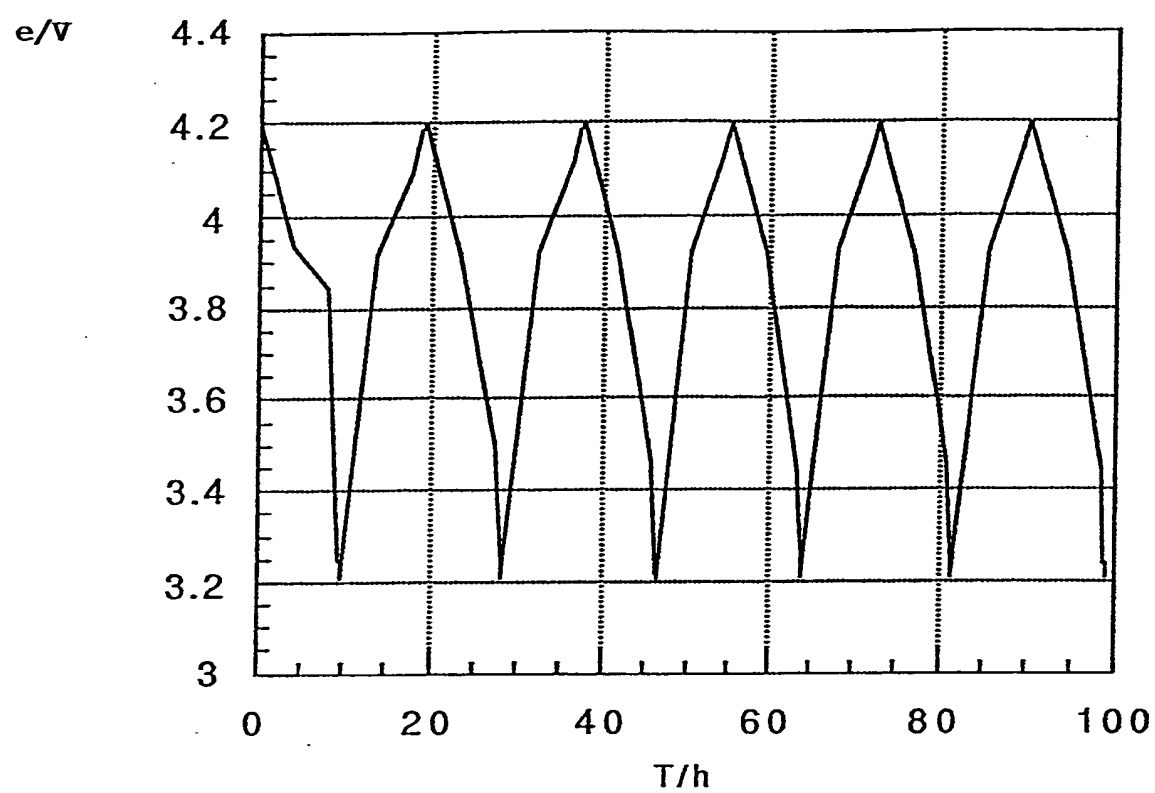


Figure 1

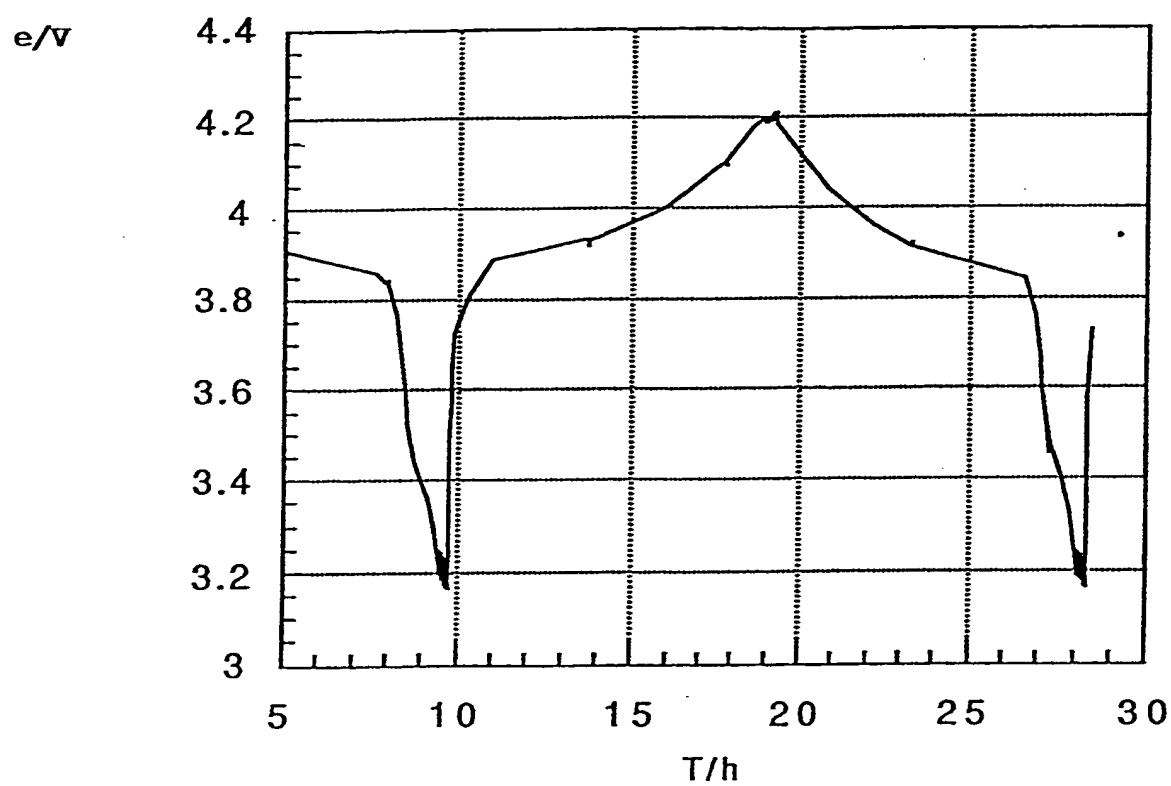


Figure 2

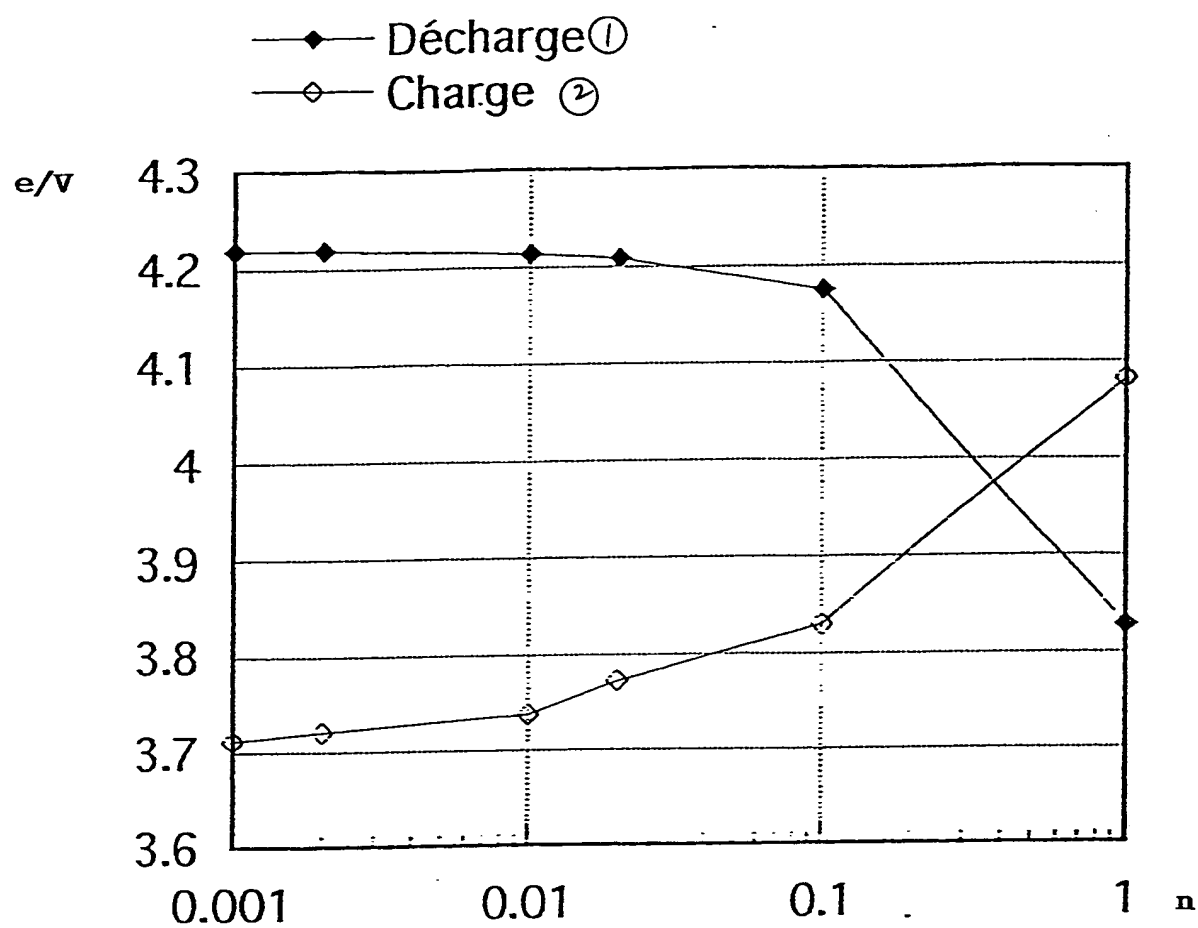


Figure 3

Key: 1 Discharging
2 Charging

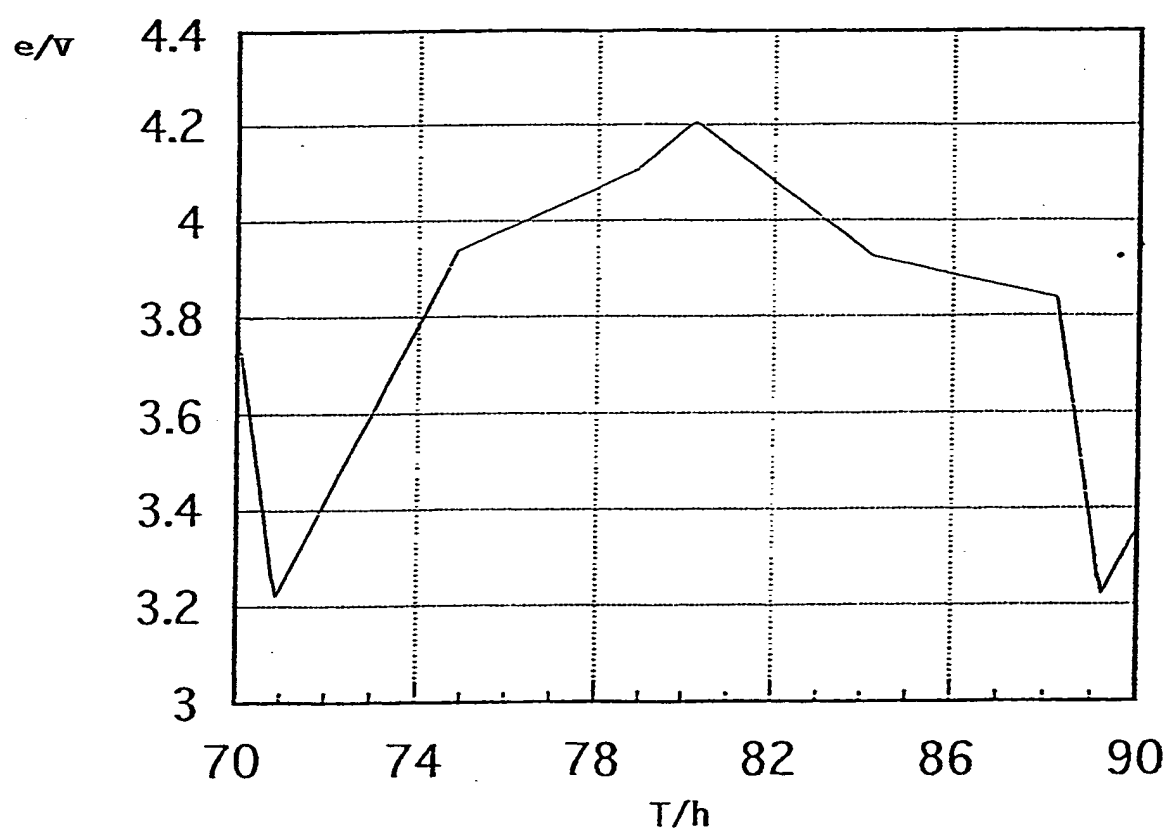


Figure 4

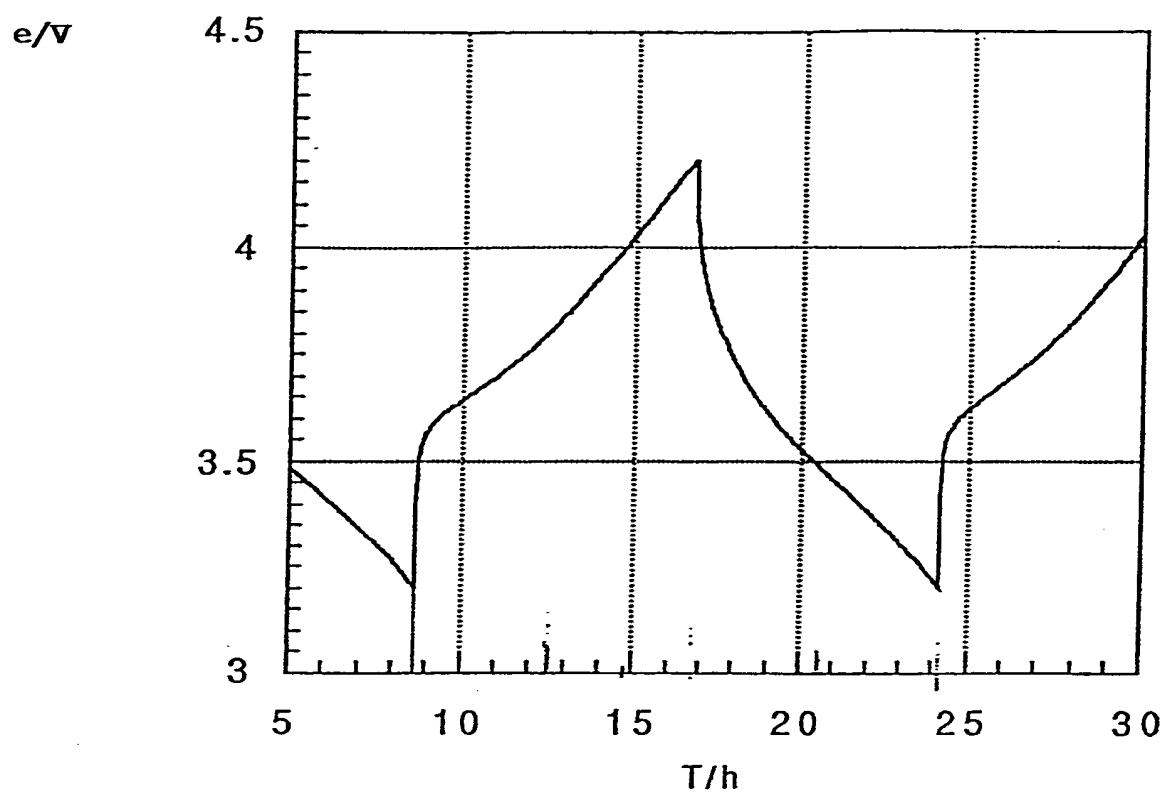


Figure 5

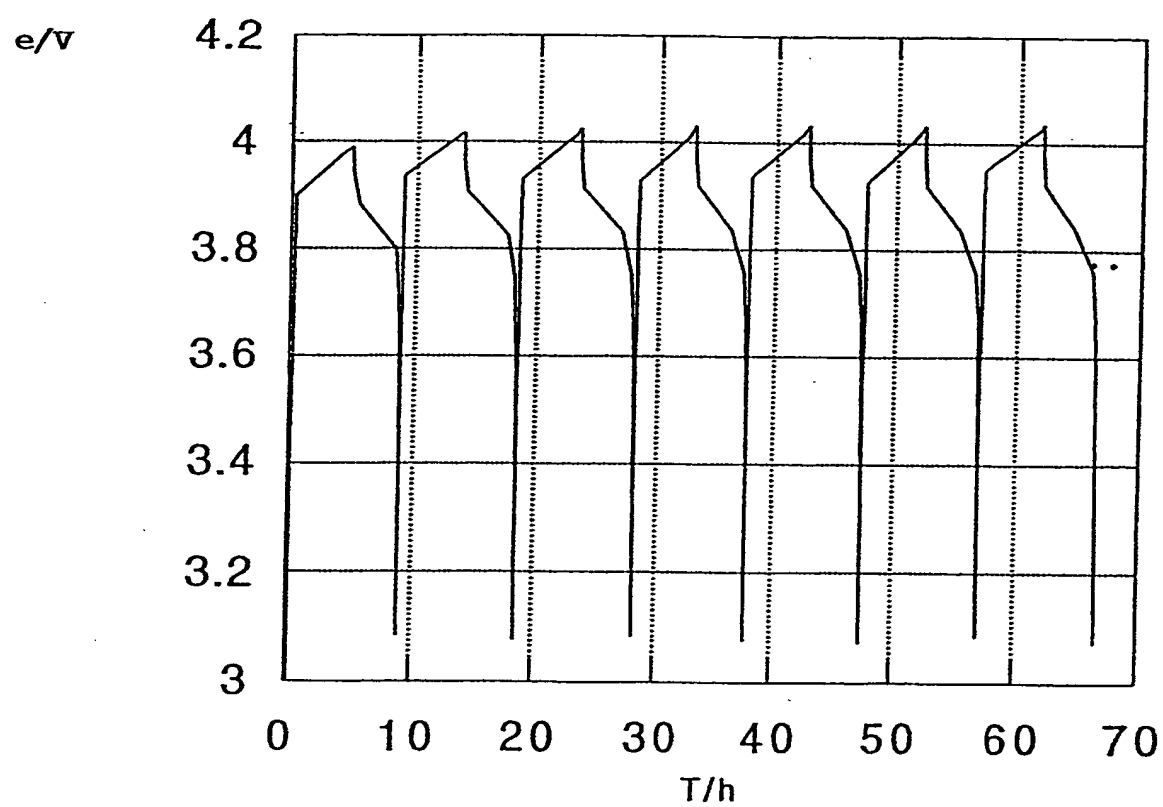


Figure 6

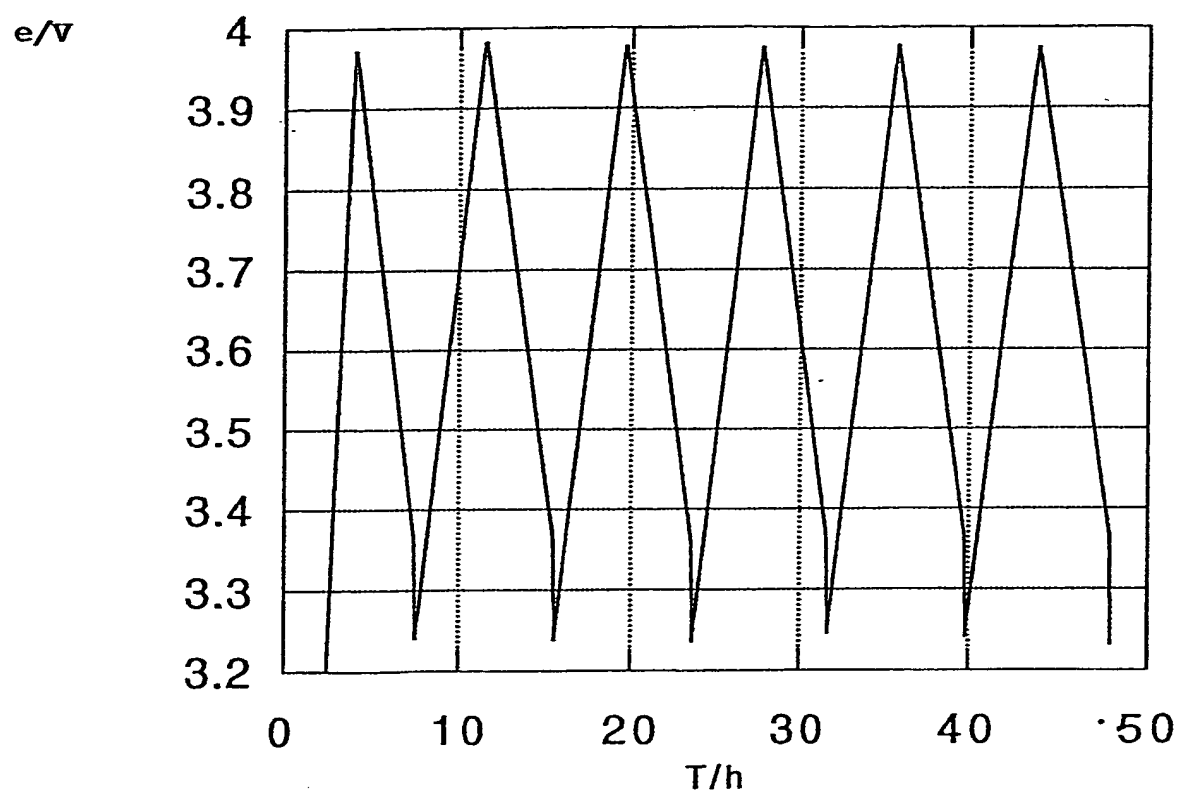


Figure 7

FRENCH REPUBLIC
National Institute
of Industrial Property

National Application Number
FA 487773
FR 9304807

PRELIMINARY SEARCH REPORT

established on the basis of the most recent claims
filed before the start of the search

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		Claims concerned
Category	Citation of document with indication where appropriate, of relevant passages	
X	US-A-4 567 031 (BRIAN RILEY) * claims 1-18 *	1-15
A	GB-A-2 087 858 (KOICHI MIZUSHIMA) * claims 1-9 *	1-3, 16
		TECHNICAL FIELDS SEARCHED (Int. Cl. ⁵)
		C 01 G H 01 M
Date of completion of the search January 7, 1994		Examiner LIBBERECHT, E
<p>CATEGORY OF CITED DOCUMENTS</p> <p>X: Particularly relevant if taken alone. Y: Particularly relevant if combined with another document of the same category. A: Technological background. O: Non-written disclosure. P: Intermediate document.</p> <p>T: Theory or principle underlying the invention. E: Earlier patent document, but published on, or after the filing date. D: Document cited in the application. L: Document cited for other reasons.</p> <p>&: Member of the same patent family, corresponding document.</p>		